

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/063255 A1

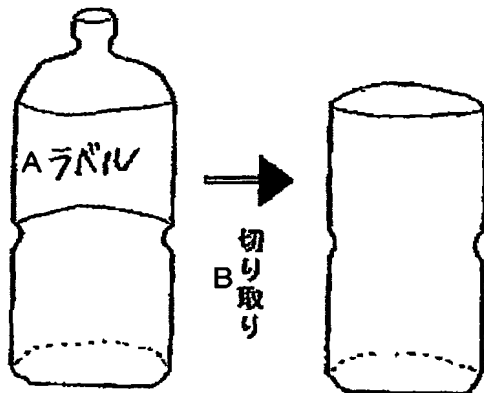
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08J 7/04, (72) 発明者; および  
B29C 61/06, B32B 27/36, C08J 5/18 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 京子  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016650 (INAGAKI, Kyoko) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山  
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) 市 大字木津前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬  
(25) 国際出願の言語: 日本語 山工場内 Aichi (JP). 早川 聡 (HAYAKAWA, Satoshi)  
(26) 国際公開の言語: 日本語 [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津前畑  
(30) 優先権データ: 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 橋本 正敏 (HASHIMOTO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒  
特願 2002-372651 2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002) JP 484-8508 愛知県 犬山市 大字木津前畑 3 4 4 番地  
特願 2003-31353 2003 年 2 月 7 日 (07.02.2003) JP 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 多保田 規  
特願 2003-94556 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP (TABOTA, Norimi) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡 大字木津前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工  
績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KASISHA) 場内 Aichi (JP). 小田 尚伸 (ODA, Naonobu) [JP/JP]; 〒  
[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜 2 丁目 484-8508 愛知県 犬山市 大字木津前畑 3 4 4 番地 東  
2 番 8 号 Osaka (JP). 洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: HEAT SHRINKING POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリエステル系フィルム

A...LABEL  
B...CUT OFF

(57) Abstract: A heat shrinking polyester film characterized by exhibiting a coefficient of dynamic friction between surfaces on at least one side thereof ( $\mu d$ ) of  $\leq 0.27$  and range (R) of  $\leq 0.05$  and further exhibiting a weight loss, resulting from ten reciprocations of friction on the surface under a load of 400 g in a friction test conducted by means of a tester of dyed product fastness to rubbing having a friction member fitted with a sand paper of #1000 grain diameter, of less than  $0.24 \text{ g/m}^2$ .

(57) 要約:

少なくとも一方の面同士の動摩擦係数が  $\mu d \leq 0.27$ 、範囲  $R \leq 0.05$  であり、該面を摩擦子に粒子径 #1000 サンドペーパーを取り付けた染色物摩擦堅牢度試験機による荷重 400 g、10 往復の処理前後で、重量減少が  $0.24 \text{ g/m}^2$  未満であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 熱収縮性ポリエステル系フィルム

## 技術分野

- 5 本願の第1の発明は、滑性と耐磨耗性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、更に詳しくは、飲料ボトルのラベルとして用いたときの外面の滑り性が良好であり、かつ、二次加工時や販売機内での摩耗屑による汚れを防止できる、自動販売機飲料用ラベルとして好適な熱収縮性ポリエステル系易滑フィルムに関する。
- 10 本願の第2の発明は、飲料ボトルのラベルとして用いたときの内面の滑り性が良好であり、ペットボトルとの好適な滑り性を有する飲料用ラベルとして好適な熱収縮性ポリエステル系易滑フィルムに関するものである。

## 背景技術

- 15 従来、熱収縮性プラスチックフィルムは、加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベルなどの用途に広く用いられている。中でも、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包
- 20 装の目的で使用されている。

- しかし、ポリ塩化ビニル系フィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスを発生したり、ダイオキシンの原因となるなどの問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムをPET容器などの収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならない
- 25 という問題がある。

一方、ポリスチレン系フィルムは、収縮後の仕上がり外観性が良好な点は評価できるが、耐溶剤性に劣るため、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない。また、ポリスチレン系樹脂は、高温で焼却する必要がある上に、焼却時に多量の黒煙と異臭が発生するという問題がある。

これらの問題のないポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに代わる収縮ラベルとして非常に期待されており、PET容器の使用量増大に伴って、使用量も増加傾向にある。しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムもその特性においてさらなる改良が求められていた。

- 5     例えば、PET容器入り飲料のラベルとして用い自動販売機で販売する場合、ラベルの滑性が不足し、自動販売機での詰り、すなわち商品が通路を通過せず出口に到達しなかったり、商品の多重排出といった問題が発生していたため、フィルムの滑性を向上したいというユーザーサイドの要望である。

- 10    この問題に対し、フィルム表面に滑り性の良好な層を積層するという方法がなされてきた（例えば、特開2002-196677号公報）

しかしながら、この処理による新たな問題として、ラベル加工時の接触ロールや自動販売機内のラベル接触部分へのフィルム摩耗屑の付着汚れが発生した。

- 15    また、最近、容器の内容物の紫外線からの保護を目的として収縮ラベルを使用するケースが増えている。従来はポリ塩化ビニルの紫外線カットタイプ収縮フィルムが用いられてきたが、他素材の紫外線カットタイプの要求が強まっている。具体的なカット性は内容物によって異なるが、食品・飲料の場合、長波長領域の紫外線である360nm～400nmの波長で内容物の変質や着色等が起こるため長波長領域、特に380nm及び400nmのカット性が重要である。これらの熱収縮性フィルムを使用する場合は、通常ラベルの内側に図柄印刷した後に白  
20    色印刷を施している（例えば特開平11-188817号公報）

- 上記の白色印刷は、ラベルをペットボトルに装着する時にボトルと接触する側になるため、ペットボトルとの滑り性が重要である。滑り性が悪いとラベルが収縮する定位置まで移動せずにボトル上部で収縮してしまい、製品ロスが発生する。通常、ペットボトルに飲料が充填されてからラベルを装着するのが普通であり  
25    、ボトル表面に水滴が付いている。ボトルが乾いている状態よりも濡れている状態の方がより挿入抵抗が大きくなるため、白色印刷の種類によっても挿入抵抗値が変わってくるとい問題がある。

しかも、印刷インキの厚みは通常3μm程度であり光線遮断をするには充分で無かった。さらに、白色印刷を2回実施する方法で光線遮断を試みているが、品質

要因（インキの厚みによる収縮特性の変化等）や納期及びコスト的にも不利であった。

#### 発明の開示

- 5 本願の第1の発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、透明性、印刷性が良好であり、かつ、PETボトル飲料用ラベルとして使用した際、容器外面となる側の滑性が良好で飲料自動販売機における商品の詰りを防止し、耐摩耗性に優れたフィルムを提供することを目的とする。

- 10 本願の第2の発明の目的は、上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、ペットボトルとの好適な滑り性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

- 上記問題を解決することができた本発明の滑性に優れたポリエステル系熱収縮性フィルムとは、少なくとも一方の面同士の動摩擦係数が  $\mu d \leq 0.27$ 、範囲  $R \leq 0.05$ 、より好ましくは動摩擦係数  $\mu d \leq 0.25$ 、範囲  $R \leq 0.03$  であり、該面を摩擦子に粒子径 #1000 サンドペーパーを取り付けた染色物摩擦堅牢度試験機による荷重 400 g、10 往復の処理前後で、重量減少が  $0.24 \text{ g/m}^2$  未満、より好ましくは  $0.20 \text{ g/m}^2$  未満であることを特徴としている。

- 20 この範囲を満たす場合、PETボトル飲料のラベルとして用いたとき、自動販売機での詰りを防止でき、かつ、耐摩耗性に優れ、摩耗屑汚れの問題がない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができる。

この場合において、前記フィルムの少なくとも一方の面同士の動摩擦係数  $\mu d \leq 0.25$ 、範囲  $R \leq 0.03$  であることが好適である。

- 25 また、この場合において、前記フィルムの易滑面を摩擦子に粒子径 #1000 サンドペーパーを取り付けた摩擦堅牢度試験機による荷重 400 g、10 往復の処理前後で、重量減少が  $0.20 \text{ g/m}^2$  未満であることが好適である。

さらにまた、この場合において、前記フィルムの少なくとも一方の面の表面固有抵抗値が  $10 \text{ g}\Omega$  以下  $14.0$  であることが好適である。

さらにまた、この場合において、前記フィルムの少なくとも一方の面の表面固有抵抗値  $10^9 \Omega$  が  $12.0$  以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

- 5      このとき、静電気は加工時のトラブル、例えば製造工程や印刷、接着、その他  
2次加工工程等においてロールへの巻きつき、人体へのショック、取り扱い困難  
のような作業能率の低下や、印刷ヒゲの発生、フィルム表面の汚れなど商品価値  
の低下を防止することができる。

さらにまた、この場合において、前記フィルム的一方の面と他方の面が有機溶剤で接着可能であることが好適である。

- 10      さらにまた、この場合において、前記フィルムの易滑面にバインダーとして、  
ポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂が含まれている易滑層を設けるこ  
とが好適である。。

さらにまた、この場合において、前記フィルムの易滑面に層  $100$  重量%中、  
滑剤成分が  $10 \sim 60$  重量%含まれている易滑層を設けることが好適である。

- 15      さらにまた、この場合において、前記フィルムの易滑層の付着量が、 $0.002 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$  であることが好適である。

さらにまた、この場合において、前記フィルムの易滑層  $100$  重量%中、スルホン酸系成分が  $1 \sim 40$  重量%含まれていることが好適である。

- 20      さらにまた、この場合において、溶融押し出しされた未延伸ポリエステル系フ  
ィルムまたは一軸延伸ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に、滑剤成分と  
スルホン酸系成分を含有する易滑層用塗布液を塗布した後、この塗布フィルムを  
1軸延伸または一軸延伸することが前記フィルムの好適な製造方法である。

- 25      本願の第2の発明は、主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、以下  
に示すペットボトルとラベルの挿入抵抗値が  $0.8 \text{ N}$  以下であることを特徴とす  
る熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

挿入抵抗値とは以下の測定によって得られた値を意味する。

易滑面を内側とした高さ  $120 \text{ mm}$ 、折径  $175 \text{ mm}$  のラベルを作製する。2  
リットル「爽健美茶」に使用しているペットボトル（C C J C 製：高さ  $307 \text{ mm}$ ）  
を高さ  $245 \text{ mm}$  部分から上部を切り取り、ラベルを被せる。東洋精機社製

ストログラフ（型式：V10-C）の圧縮モード（クロスヘッドスピード：200mm/min）で上部からラベルを押し込んだ時の最大抵抗値をラベル挿入抵抗値とした（測定数＝20）。また、ペットボトルに霧吹きで水をふきつけた状態で同様に最大抵抗値を測定した（測定数＝20）。

- 5 この場合において、前記フィルムの全光線透過率が40%以下であり、かつ温湯収縮率が、主収縮方向において処理温度98℃・処理時間10秒で40%以上であり、主収縮方向と直交する方向において10%以下であることが好適である。
- またこの場合において前記フィルムが溶剤接着性に優れることが好適である。
- さらにまた、この場合において、前記フィルムが微粒子及び非相溶樹脂を添加
- 10 している層を少なくとも1つ有することが好適である。

#### 発明を実施するための形態

- 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の共重合ポリエステル（3元以上のものも含む）、あるいは、異なる組成のホモまたはコポリエステルを2種以上混合した混合物を用いて得られるものである。
- 15

- 本発明のフィルムの主収縮方向に温湯98℃、処理時間10秒の収縮率が50%以上であり、好ましくは、60～80%である。収縮率が50%未満ではペットボトルの細い口部分で、ラベルの収縮不足が発生する。一方、80%を越えると収縮率が大きいために、収縮トンネル通過中にラベルの飛び上がりが発生する場合があるので、いずれも好ましくない。ここで、主収縮方向とは、収縮率の大きい方向を意味する。
- 20

- また、主収縮方向に直角方向の収縮率が10%以下であり、好ましくは0～7%ある。収縮率が0%未満で伸びる方向になると収縮時に生じたラベルの横シワが消えにくくなる傾向にあり、一方10%を超えるとラベルの縦収縮が大きくなり、使用するフィルム量が多くなり経済的に問題が生ずるので、いずれも好ましくない。
- 25

ここで本発明における「95℃における温湯収縮率」とは、熱収縮性ポリエス

テル系フィルム（易滑層等が積層されている場合は積層フィルム全体）を10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの95℃の温湯に10秒間浸漬して引き上げた後の試料の寸法（縦および横）を測定して、下記式によって算出される値であり、縦方向と横方向のうちの大きい方の値を主収縮方向の温湯収縮率とする。。

$$\text{収縮率 (\%)} = (\text{加熱前寸法} - \text{加熱後寸法}) / \text{加熱前寸法} \times 100$$

このような熱収縮性ポリエステル系フィルムについて詳しく説明する。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いられる原料組成物中のポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、エチレンテレフタレートユニットを構成するテレフタル酸のほか、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸のいずれもが用いられ得る。

芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、オルトフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のベンゼンカルボン酸類；2,6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類；4,4'-ジカルボキシジフェニル、2,2,6,6-テトラメチルピフェニル-4,4'-ジカルボン酸等のジカルボキシビフェニル類；1,1,3-トリメチル-3-フェニルインデン-4,5-ジカルボン酸およびその置換体；1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸およびその置換体等が挙げられる。

脂肪酸カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカンジカルボン酸、ブラシル酸、テトラデカンジカルボン酸、タブシン酸、ノナデカンジカルボン酸、ドコサンジカルボン酸、およびこれらの置換体、4,4'-ジカルボキシシクロヘキサンおよびその置換体等が挙げられる。

原料組成物に含まれるポリエステルのジオール成分としては、ポリエチレンテレフタレートユニットを構成するエチレングリコールを始めとして、この他に脂肪族ジオール、脂環式ジオール、および芳香族ジオールのいずれもが用いられ得る。

脂肪族ジオールとしては、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペン



チルグリコール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール等がある。脂環式ジオールとしては、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等がある。芳香族ジオールとしては、2, 2-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等のビスゲノール系化合物のエチレンオキサイド付加物；キシリレングリコール等がある。また、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールもジオール成分として用いられ得る。

上記原料組成物に含有されるポリエステルは、上記酸成分およびジオール成分とからなるものであるが、ポリエステルを調整するには、熱収縮性フィルムとしての特性を改良するために1種以上の酸成分またはジオール成分を組み合わせる用いることが好ましく、組み合わせられるモノマー成分の種類および含有量は、所望のフィルム特性、経済性等に基づいて適宜決定すればよい。また原料組成物には、1種もしくはそれ以上のポリエステルが含有される。含有されるポリエステルが1種である場合には、エチレンテレフタレートユニットを含有する共重合ポリエステルとする。2種以上のポリエステルを混合する場合には、共重合ポリエステルおよびホモポリエステルの所望の組成の混合物とする。一般に共重合ポリエステルは融点が低いため、乾燥時の取扱が難しい等の問題があるので、ホモポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキセンジエチレンテレフタレート)等）と共重合ポリエステルを混合して用いることが好ましい。ただし、熱収縮性ポリエステル系フィルムとした時に、ポリエステル全体の1~2モル%が脂肪族ジカルボン酸ユニットであることが好ましい。この範囲にコントロールすることで熱収縮の開始温度を好ましい範囲に制御することができる。

上記原料組成物中のポリエステルは、いずれも従来の方法により製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法；ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法等を用いてポリエステルが調整される。調整は、回分式および連続式のいずれの方法で行なわれてもよい。

原料組成物中には、上記ポリエステルその他に必要な応じて各種の公知の添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウム等の滑剤；帯電防止剤；老化防止剤；紫外線吸収剤；着色剤（染料等）が挙げられる。

- 5      上記原料組成物は、公知の方法（例えば、押し出し法、カレンダー法）によりフィルム状に成形される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法としては、例えば、ロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の公知の方法が採用できる。これらの方法のいずれにおいても、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、および
- 10     これらの組み合わせで延伸を行なえばよい。

上記2軸延伸では縦横方向の延伸は同時に行なわれてもよく、どちらか一方を先に行ってもよい。延伸倍率は1.0倍から7.0倍の範囲で任意に設定され、所定の一方向の倍率を3.5倍以上とすることが好ましい。

- 延伸工程においては、フィルムを構成する重合体が有するガラス転移温度（ $T_g$ ）
- 15     ）以上でかつ例えば $T_g + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度で予熱を行なうことが好ましい。延伸時のヒートセットでは、例えば、延伸を行なった後に、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ の加熱ゾーンを約1～30秒通すことが推奨される。また、フィルムの延伸後、ヒートセットを行なう前もしくは行なった後に、所定の度合で延伸を行なってもよい。さらに上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後も冷却工程を付加してもよい。得られるフィルムの厚みは $6 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。
- 20     。

- 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、JIS K 7136に準じて測定されたフィルムの全光線透過率が40%以下とすることもできる。前
- 25     記透過率が40%以下とすることにより、内容物が透けて見えるのを防止できたり、光線カットにより内容物が劣化するのを防止できる。該透過率は、30%以下であることが、特に好ましい。

このような熱収縮性ポリエステル系フィルムはポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂及び後記酸化チタン、ポリスチレン樹脂から得ることができる。ポリエ

ステル樹脂としては、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエステルと、ポリエステル系エラストマーとを含有するポリエステル組成物から好ましく使用できる。該ポリエステル樹脂組成物において、ポリエステルとポリエステル系エラストマーとの配合割合は、両者合計量に対して、通常、  
5 前者が50～99重量%程度、特に70～97重量%で、後者が1～50重量%程度、特に3～30重量%程度であるのが好適である。

上記ポリエステルの構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等の公知ジカルボン酸の1種又は2種以上を使用すれば良い。また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、テトラメチレングリコールエチレンオキサイド付加物等の公知のジオールの1種又は2種以上  
10 15 を使用すれば良い。

また、上記ポリエステル系エラストマーは、例えば、高融点結晶性ポリエステルセグメント ( $T_m$  200℃以上) と分子量400以上好ましくは400～800の低融点軟質重合体セグメント ( $T_m$  80℃以下) からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、ポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンを低融点軟  
20 質重合体セグメントに用いたポリエステル系エラストマーが、特に好ましい。

本発明フィルム特定の全光線透過率を達成して、フィルムに光線カット性を付与するためには、例えば、フィルム中に、無機滑剤、有機滑剤等の微粒子をフィルム重量に対して0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%含有させることが、好適である。該微粒子の含有量が0.1重量%未満の場合は、光線カッ  
25 ト性を得ることが困難な傾向にあり、一方20重量%を超えるとフィルム強度が低下して製膜が困難になる傾向にある。

微粒子は、ポリエステル重合前に添加しても良いが、通常は、ポリエステル重合後に添加される。微粒子として添加される無機滑剤としては、例えば、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、テフタル酸カルシウム、酸化アルミニ

ウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、カーボンブラック等の公知の不活性粒子、ポリエステル樹脂の溶融製膜に際して不溶な高融点有機化合物、架橋ポリマー及びポリエステル合成時に使用する金属化合物触媒、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などによってポリエステル製造時に、ポリマー内部に

5 形成される内部粒子であることができる。

フィルム中に含まれる該微粒子の平均粒径は、通常、 $0.001 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲である。ここで、微粒子の平均粒径は、コールターカウンター法により、測定したものである。本発明のポリエステルの極限粘度は好ましくは $0.50$ 以上、更に好ましくは $0.60$ 以上、特に好ましくは $0.65$ 以上である。ポリエステルの極限粘度が $0.50$ 未満であると結晶性が高くなり、十分な収縮率が得られなくなり、好ましくない。

10

本発明において、適度な光線透過率を得るためには、例えば、内部に微細な空洞を含有させることが好ましい。例えば発泡材などを混合して押出してもよいが、好ましい方法としてはポリエステル中に非相溶な熱可塑性樹脂を混合し少なくとも1軸方向に延伸することにより、空洞を得ることである。本発明に用いられるポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂は任意であり、ポリエステルに非相溶性のものであれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などがあげられる。特に空洞の形成性からポリスチレン系樹脂あるいはポリメチルペンテン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。

15

20

ポリスチレン系樹脂とは、ポリスチレン構造を基本構成要素として含む熱可塑性樹脂を指し、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アイソタクティックポリスチレン等のホモポリマーのほか、その他の成分をグラフトあるいはブロック共重合した改質樹脂、例えば耐衝撃性ポリスチレン樹脂や変性ポリフェニレンエーテル樹脂等、更にはこれらのポリスチレン系樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂、例えばポリフェニレンエーテルとの混合物を含む。

25

前記ポリエステルと非相溶な樹脂を混合してなる重合体混合物の調整にあたっ

ては、例えば、各樹脂のチップを混合し押出機内で熔融混練して押出してもよいし、予め混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より熔融押出ししてもよい。また、ポリエステルの重合工程においてポリスチレン系樹脂を添加し、攪拌分散して得たチップを熔融押出しても構わない。

- 5      本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有する層Bの少なくとも片面にB層よりも空洞の少ない層Aを設けることが好ましい。この構成にするためには異なる原料をA、Bそれぞれ異なる押出機に投入、熔融し、T-ダイの前またはダイ内部にて熔融状態で貼り合わせ、冷却ロールに密着固化させた後、少なくとも1方向に延伸することが好ましい。このとき、原料としてA層の非相溶な樹脂はB層より少ないことが好ましい。こうすることによりA層の空洞が少なく、  
10      また表面の荒れが少なくなり、印刷の美観を損なわないフィルムとなる。また、空洞が多数存在しないため、フィルムの腰が弱くならず装着性に優れるフィルムとなる。

- さらに、本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有する層Bを中間層とし、両表層に空洞の少ないA層を設ける事が特に好ましい。ポリスチレン系樹脂を添加することで熔融押出時に煙が発生し、工程を汚して操作性悪化を引き起こしている。B層を中間層にする事により発煙の問題が解消され、長時間の安定生産が実施可能となる。

- また、本発明フィルムは、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の添加剤を含有するものであっても良い。

- 以上の特性を満足するために本発明のフィルムは単一の層からなるものでもよいが、好ましい層構成はA/B/Aである。A層とB層の厚み比率は $A/B/A = 25/50/25$ から $10/80/10$ が好ましい。B層の厚み比率を50%未満では、光線カット性が不足し、内容物が透けて見えたり、光線カットできずに内容物が劣化したりしていずれも好ましくない。

本願の第1の発明の滑性に優れたポリエステル系熱収縮性フィルムとは、少なくとも一方の面同士の動摩擦係数が  $\mu d \leq 0.27$ 、範囲  $R \leq 0.05$  であり、特に好ましくは動摩擦係数  $\mu d \leq 0.25$ 、範囲  $R \leq 0.03$  である。この範囲を満たす場合、飲料用PETボトルのラベルとして使用されたときの自動販

売機内での滑性が良好なフィルムを提供することができ、例えば自動販売機内部や隣接商品との接触面積が大きく詰りが発生し易い角型ボトルであっても詰りの発生を防ぐことができる。しかし、この範囲を超えると滑性不足となり、自動販売機で容器が詰るといったトラブルが発生する。

- 5 本願の第1の発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、上記滑り性を満足する側の面が次の特徴と持つ。染色物摩擦堅牢度試験機において、ガーゼ2枚と粒子径#1000のサンドペーパーをサンドペーパーが表面となる様に順に取り付けた摩擦子（表面半径45mm、弧50mm、幅25mm）を使用し、試験片台（表面半径200mm）に該面が表面となる様にセットしたフィルムサンプルを、荷重400g、往復距離100mm、30往復/分の条件で処理したとき、10 10往復処理前後での処理部単位面積当たりの重量減少が $0.24\text{ g/m}^2$ 未満であり、好ましくは $0.20\text{ g/m}^2$ 未満、特に好ましくは $0.18\text{ g/m}^2$ 未満である。フィルムへ印刷加工を施す場合、また、ラベルを製造する場合などにチューブ化加工をする場合などにおいて二次加工機のガイドロールなどと走行フィルム表面が接触したり、あるいは自動販売機内においてラベルを装着した飲料ボトルが通路を通過し、ラベルと機械内部が接触するが、本発明の範囲を満たす場合、15 これらの接触、摩擦による摩耗屑汚れが発生しない。

- 本願の第2の発明の滑性に優れたポリエステル系熱収縮性フィルムとは、主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、前記フィルムの少なくとも一方の面同士の動摩擦係数が  $\mu d \leq 0.27$  であり、かつ前記フィルムをチューブ状に接合加工したもの（以下ラベルと称する）のペットボトルに対する挿入抵抗値が0.8N以下であることを特徴とするものである。
- 20

挿入抵抗値とは以下の測定法により得られた値を意味する。

- 易滑面を内側とした高さ120mm、折径175mmのラベルを作製する。2リットル「爽健美茶」に使用しているペットボトル（CCJC製：高さ307mm）を高さ245mm部分から上部を切り取り、ラベルを被せる。東洋精機社製ストログラフ（型式：V10-C）の圧縮モード（クロスヘッドスピード：200mm/min）で上部からラベルを押し込んだ時の最大抵抗値をラベル挿入抵抗値とした（測定数=20）。また、ペットボトルに霧吹きで水をふきつけた状
- 25

態で同様に最大抵抗値を測定した（測定数＝20）。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、易滑層を表層に積層することにより得ることができる。

5 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、易滑表層として滑剤を含有するものが推奨される。

滑剤としてはパラフィンワックス、マイクロワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、エチレンアクリル系ワックス、ステアリン酸、ペヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、硬化ヒマシ油、ステアリン酸ステアリル、シロキサン、高級アルコール系高分子、ステアリルアルコール、ステアリアン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸鉛等を少なくとも1種以上添加することが好ましい。

10 中でも、低分子量ポリエチレンワックスの添加は滑性の改良効果が大きく、好ましい。また、添加量としては易滑層中の存在量として10～60重量%が好ましく、特に15～50重量%が好ましい。添加量が10重量%未満では滑り性の改善効果が小さく、同時に摩擦による摩耗屑の発生が起こりやすくなる。60重量%を超えると、層の硬度低下、塗布層成分の転写、印刷性の阻害などが起こる他、

20 溶剤接着性を低下させるおそれがあるため好ましくない。

また、シリカ、チタニア、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等の無機粒子、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、スチレンージビニルベンゼン系、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミドイミド、ベンゾグアナミン等の有機粒子、あるいはこれらの表面処理品を添加することにより更に滑り性を向上させることができるが、表面凹凸の生成などによりフィルムの透明性、耐削れ性が低下する傾向にあるため、これらの特性を阻害しない範囲で添加量を適宜調整することが推奨される。

25

特に、上記動摩擦係数の範囲を満足する側の面の中心面平均粗さ $\leq 0.03$ であることが好ましく、これによりラベル用フィルムとしての透明性を阻害する

ことなく、滑性を付与することができる。

- また、静電気は加工時のトラブル、例えば印刷、接着、その他二次加工工程等においてロールへの巻きつき、人体へのショック、取り扱い困難のような作業能率の低下や安全面においての問題や、印刷ヒゲの発生、フィルム表面の汚れなど
- 5 商品価値の低下をもたらす原因となるが、これらを防止する観点から、易滑層の表面固有抵抗値を抑制することが好ましい。

易滑層の表面固有抵抗値  $10\text{ g}\Omega < 14.0$  が好ましく、更に好ましくは  $10\text{ g}\Omega < 12.0$  であることが推奨される。

- 表面固有抵抗値を抑制するためには、帯電防止剤を添加することが好ましく、
- 10 このような帯電防止剤には、四級アンモニウム塩、脂肪酸多価アルコールエステル、ポリオキシエチレン付加物、ベタイン塩、アラニン塩、ホスフェート塩、スルホン酸塩等のスルホン酸系成分、ポリアクリル酸誘導体等の界面活性剤が効果的である。

- 帯電防止用のスルホン酸系成分としては、パラフィンスルホン酸ナトリウム等の
- 15 のパラフィンスルホン酸塩；アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩； $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム等の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩；「イケボンT」として知られる高級脂肪酸アミドのアルキルスルホン酸塩；ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のジアル
- 20 ルキルスルホコハク酸塩；ジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム；アルキルフェニルオキサイドスルホン酸ナトリウム； $\alpha$ -スルホン化脂肪酸； $\alpha$ -スルホン化脂肪酸エステル；ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム等が挙げられる。

- これらのスルホン酸系成分は、易滑層に帯電防止効果を付与するのみならず、易滑層形成用塗布液を水分散体にする際に界面活性剤効果も発揮して、安定な水
- 25 系の塗布液を得ることができる。上記の中でも、水分散性の付与効果に優れており、良好な帯電防止効果を持ち、滑り他への悪影響も少ないことから、パラフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムが好ましく使用される。上記利点に加え、パラフィンスルホン酸ナトリウムは、バインダーとして好適に使用されるポリエステル樹脂やポ



リウレタン樹脂との糊和性が高く、易滑層が形成される熱収縮性ポリエステル系フィルムに対する密着性にも優れている点で最も好ましい。

好ましい添加量は易滑層中の存在量として、1～40重量%の範囲が好ましく、1重量%未満では帯電防止性の改善効果が小さく、フィルムの表面I固有抵抗値： $10^6 \Omega$ を $10^4$ 未満にすることができない。ただし、40重量%を超えると、フィルムの滑り性が低下する。また、透明性も低下するため好ましくない。より好ましいスルホン酸系成分の下限は5重量%、上限は35重量%である。

易滑層は滑剤成分あるいは滑剤成分とスルホン酸系成分のみでポリエステル系フィルムの表面に層を形成すると、易滑層の剥離等のトラブルを避けにくいため、  
10 バインダー樹脂を用いて易滑層を形成することが好ましい。

上記バインダー樹脂成分としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他がある。  
15

特に、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、あるいはその共重合体は滑剤と組み合わせることで良好な滑性を示し、チューブ化加工において溶剤での接着性も阻害しない。添加量としては易滑層中の存在量として30～85重量%が好ましい。30重量%未満では易滑層の強度が低下しすることから耐摩耗性の低下が起き、  
20 摩耗屑が発生しやすくなると同時に、塗布層成分の転写、印刷性の阻害などが起こる。また85重量%を超えると、滑り性が悪化する。

易滑層の形成方法としては、表面に均一に形成できれば特に限定はなく、易滑樹脂を溶融押し出しすることで表層に積層する方法や、フィルム製膜工程中の易滑塗布液の塗布（インラインコート）、フィルム製膜後の易滑塗布液の塗布（オフラインコート）等がある。  
25 コスト面、また、塗布後延伸熱処理されるため塗布層とフィルムの密着性が良好となることに加え、延伸により層が強靱になることでの耐摩耗性向上効果からインラインコートでの製造が好ましく、例としてリバーシロール方式、エアナイフ方式、ファウンテン方式などが挙げられる。

塗布液としては、安全面、環境対応という観点から水分散体を用いることが好

ましく、上記バインダー樹脂（特に、ポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂の水分散体に滑剤成分とスルホン酸系成分を所定量添加すると共に、必要に応じて他の添加剤等を添加して混合して塗布液を調製し、これを、ポリエステル系フィルム）の少なくとも片面に塗布して乾燥させればよい。なお、バインダー樹脂自体にスルホン酸（またはその塩）基を導入しておく、水分散性が向上するため好ましい。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび易滑層の詳しい製造方法は後述する。

本願発明のバインダー樹脂成分としては、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、あるいはその共重合体、滑剤としては低分子量ポリエチレンワックス、帯電防止剤としては、アルキルスルホン酸ナトリウムを使用し、インラインコート法により、熱収縮フィルムの表層に易滑層を形成することが特に推奨される。塗布工程については、ポリエステル系原料組成物を溶融押し出し法等によりフィルム状に成形した後、または、フィルム状に成形したものを1軸に延伸後、前述の易滑塗布液をフィルム表面に平滑かつ均一な厚みに塗布することが好ましい。

この後、更に、1軸もしくは2軸方向に加熱延伸することにより、塗布層自体もフィルムに追従して延伸されるため、フィルムへの密着性、強靱さの向上効果が得られる。耐摩耗性にも寄与することから、推奨される。

塗布液の量は、延伸後のフィルム上に存在する量としては $0.002 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.002 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ である。 $0.002 \text{ g/m}^2$ 以下では、滑性、帯電防止効果が小さくなり、 $0.2 \text{ g/m}^2$ を超えると、フィルムの透明性の低下が発生する他、溶剤での接着性が低下し、摩耗層が発生しやすくなる。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルを製造する場合など、チューブ化加工を行うが、この際に溶剤を用いて接着することが多い、という観点から、1,3-ジオキソラン等の溶剤をフィルムの片面に塗布、該塗布面にフィルムの他方の面を圧着し、主収縮方向に剥離したとき接着可能であることが好ましい。不足の場合、ラベルの熱収縮装着時、または飲料ボトル取り扱い時にラベル接着部の剥離が発生する恐れがある。

## 実施例

次に本発明の内容を実施例によって詳細に説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しないかぎり以下の実施例に限定されるものではない。尚、本明細書中で採用した評価法は次の方法によった。

### 5 [摩擦係数]

フィルム面同士の動摩擦係数 $\mu d$ 、範囲R（摩擦係数の変動範囲）をJ I S K-7 1 2 5に準拠し、23℃、65%RH環境下で測定した

### [耐摩耗性]

- 耐摩耗性評価は、染色物摩擦堅牢度試験機（株式会社 安田精機製作所製）を用いて摩耗量を測定した。ガーゼ2枚と粒子径#1000のサンドペーパーをサンドペーパーが表面となる様に順に取り付けた摩擦子（表面半径45mm、弧50mm、幅25mm）を使用し、試験片台（表面半径200mm）にフィルム同士の摩擦係数の小さい方の面が表面となる様にフィルムサンプルをセットして、荷重400g、往復距離100mm、30往復/分の条件でサンプルを処理。10
- 15 往復処理前後での処理部単位面積当たりの重量変化（g/m<sup>2</sup>）を測定した。

### [帯電防止性]

帯電防止性は、表面抵抗器（KAWAGUCHI ELECTRIC WORKS製固有抵抗測定器）により 印加電圧500V、23℃、65%RHの条件で測定した。

### 20 [ヘイズ]

ヘイズはJ I S K 6 7 1 4に準じ、ヘイズメーター（日本精密機械社製）を用いて測定した。ヘイズが8.0%以下の場合を○、8.0%を超える場合を×とした。

### [溶剤接着性]

- 25 溶剤接着性は、フィルム的一方の面に1,3-ジオキソラン）を塗布し、この塗布面に他方の面一を圧着し、24時間放置した後に接着強度を測定することにより評価した。接着強度は、引張り試験に、試料（15mm幅）の溶剤接着部がチャック間のほぼ中央部となるようにセットして、23℃、引張速度200mm/minの速度で行った。接着強度が4N/15mmを超えるものを○、4N/1

5 mm以下のものを×とした。

[温湯収縮率]

フィルムを10 cm×10 cmの正形状に切り取り、95℃の温湯（熱水）に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25℃（水中に10秒浸漬して引き上げた  
5 後の試料の寸法（縦および横）を測定して、下記式によって算出される値であり縦方向と横方向のうちの大きい方の値を主収縮方向の温湯収縮率とした。

温湯収縮率（％）＝100×（加熱前寸法－加熱後寸法）／加熱前寸法

[ラベル挿入抵抗値]

- 易滑面を内側とした高さ120 mm、折径175 mmのラベルを作製する。2  
10 リットル「爽健美茶」に使用しているペットボトル（CJC製：高さ307 mm）を高さ245 mm部分から上部を切り取り、ラベルを被せる。東洋精機社製ストログラフ（型式：V10-C）の圧縮モード（クロスヘッドスピード：200 mm/min）で上部からラベルを押し込んだ時の最大抵抗値をラベル挿入抵抗値とした（測定数＝20）。また、ペットボトルに霧吹きで水をふきつけた状態  
15 態と同様に最大抵抗値を測定した（測定数＝20）。（図1参照）

（実施例1）

（1）ポリエステル系樹脂及び未延伸フィルム

- ポリエチレンテレフタレート40重量%、テレフタル酸100モル%とネオペンチルグリコール30モル%とエチレングリコール70モル%とからなるポリエ  
20 ステル50重量%、およびポリブチレンテレフタレート10重量%を混合したポリエステル組成物を280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

（2）塗布液の調合

- ポリウレタン樹脂の水分散液（ハイドランHW345 大日本インキ工業製）  
25 の固形分を固形分中61重量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン（HYTEC E-4BS 東邦化学工業製）の固形分を固形分中30重量%、帯電防止剤水溶液（TB214 松本油脂製）の固形分を固形分中9重量%含む、IPA30%水溶液を塗布液とした。

（3）コートフィルムの製造

(1) で得た未延伸フィルムに (2) で調合した塗布液をファウンテン方式で塗布し、フィルム温度が 70℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に 4.0 倍延伸後、80℃で熱固定し、コート量 0.015 g/m<sup>2</sup>、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

5 (実施例 2)

実施例 1 においてポリエステル樹脂の水分散液 (T I E 5 1 竹本油脂製) の固形分を固形分中 68 重量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン (H Y T E C E - 4 B S 東邦化学工業製) の固形分を固形分中 26 重量%、帯電防止剤水溶液 (T B 2 1 4 松本油脂製) の固形分を固形分中 6 重量%含む、I P  
10 A 3 0 % 水溶液を塗布液とし、コート量 0.02 g/m<sup>2</sup> とした他は同様の方法により熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

(実施例 3)

実施例 1 において、ポリエチレンワックスの水系エマルジョンを変更 (H Y T E C E - 9 0 1 5 東邦化学工業製) した他は同様の方法により、熱収縮性ポ  
15 リエステル系フィルムを得た。

(実施例 4)

実施例 2 において、ポリエチレンワックスの水系エマルジョンを変更 (H Y T E C E - 8 2 3 7 東邦化学工業製) した他は同様の方法により、熱収縮性ポ  
20 リエステル系フィルムを得た。

20 (比較例 1)

実施例 1 において、コート量 0.3 g/m<sup>2</sup> とした他は同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

(比較例 2)

実施例 2 において、ポリエステル樹脂の水分散液 (T I E 5 1 竹本油脂製) の固形分を固形分中 25 重量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン (H Y T E C E - 4 B S 東邦化学工業製) の固形分を固形分中 69 重量%とした他は同様の方法により熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。  
25

(比較例 3)

実施例 1 において、ポリウレタン樹脂の水分散液 (ハイドラン HW 3 4 5 大

日本インキ工業製)の固形分を固形分中86重量%、ポリエチレンワックスの水  
系エマルジョン(HYTEC E-4BS 東邦化学工業製)の固形分を固形分  
中8重量%、帯電防止剤水溶液(TB214 松本油脂製)の固形分を固形分中  
6重量%とした他は同様の方法により熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

5 (比較例4)

実施例2において、未延伸フィルムを得た後、塗布液を塗布しないでフィルム  
温度が70℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に4.0倍延伸後、80  
℃で熱固定し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムをロール状に巻  
き取った。

- 10 このフィルムロールに対し、グラビアコーターによりフィルム1の未延伸フ  
ィルムに塗布したものと同様の塗布液を塗布し、40℃のドライヤーで乾燥、乾燥  
後のコート量0.02g/m<sup>2</sup>とした熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

(比較例5)

- 比較例4において、乾燥後のコート量0.015g/m<sup>2</sup>とした他は同様の方  
15 法により熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

(実施例5)

- 実施例1において、ポリウレタン樹脂の水分散液(ハイドランHW345 大  
日本インキ工業製)の固形分を固形分中70重量%、ポリエチレンワックスの水  
系エマルジョン(HYTEC E-4BS 東邦化学工業製)の固形分を固形分  
20 中30重量%、帯電防止剤水溶液を添加しなかった他は同様の方法により熱収縮  
性ポリエステルフィルムを得た。

フィルムの原料処方および得られたフィルム物性を表1および表2に示す。

表1

	樹脂(種類/重量%)	ワックス(種類/重量%)	AS剤(種類/重量%)	厚み(g/m <sup>2</sup> )	コート方式
実施例1	HW345 61	E-4BS 30	TB214 9	0.015	インライン
実施例2	TIE51 68	E-4BS 26	TB214 6	0.02	インライン
実施例3	HW345 61	E-9015 30	TB214 9	0.015	インライン
実施例4	TIE51 68	E-8237 26	TB214 6	0.02	インライン
比較例1	HW345 61	E-4BS 30	TB214 9	0.3	インライン
比較例2	TIE51 25	E-4BS 69	TB214 6	0.02	インライン
比較例3	HW345 86	E-4BS 8	TB214 6	0.015	インライン
比較例4	TIE51 68	E-4BS 26	TB214 6	0.02	オフライン
比較例5	TIE51 68	E-4BS 26	TB214 6	0.015	オフライン
実施例5	HW345 70	E-4BS 30	TB214 0	0.015	インライン

表 2

	摩擦		耐摩耗性	帯電防止性	溶剤接着性	収縮率
	動摩擦係数 ( $\mu d$ )	範囲 (R)	摩耗量 ( $g/m^2$ )	表面固有抵抗 ( $\log \Omega$ )		(%)
実施例1	0.19	0.00	0.12	10.2	○	60
実施例2	0.22	0.02	0.11	10.8	○	60
実施例3	0.20	0.01	0.15	10.4	○	59
実施例4	0.19	0.02	0.11	10.1	○	60
比較例1	0.21	0.03	0.33	9.4	×	59
比較例2	0.18	0.01	0.28	10.5	×	60
比較例3	0.34	0.04	0.42	11.8	○	60
比較例4	0.25	0.03	0.30	10.6	○	60
比較例5	0.25	0.03	0.33	11.3	○	61
実施例5	0.27	0.04	0.14	15.2	○	60

得られたフィルムロール各水準 500m×2本を用い、ラインスピード 100/min で印刷機を走行させたところ、実施例 1～4 では、すべてのガイドロールにおいて摩耗屑の発生が認められなかったが、比較例 1～5 を使用した場合は、易滑コート面が接触するロールのうち、特に巻き出しに近い部分の金属ガイドロール（表面アルマイト加工製、740mm 径）上に白い粉状の摩耗屑が付着していることが目視で確認された。

得られたフィルムを 500ml PET ボトル飲料に易滑面が外面となる様に熱収縮・装着した後、自動販売機に投入したとき実施例 1～4 では 500 個の内、詰りの発生はなかったが、比較例 5、6 で 500 個の内 1 件、比較例 3 で 500 個の内 4 件の詰りが発生した。

#### （実施例 6）

15 ポリエチレンテレフタレート 6 質量%、テレフタル酸] 00 モル%とネオペンチルグリコール 30 モル%とエチレングリコール 70 モル%とからなるポリエステルを 14 質量%、ポリブチレンテレフタレート 24 質量%、およびテレフタル酸 100 モル%と 1,4-シクロヘキサジメタノール 30 モル%とエチレングリコール 70 モル%とから成るポリエステルを 56 質量% 混合した含むポリ  
20 エステル組成物を、280℃で溶融し T ダイから押し出し、チルロールで急冷し

て一末延伸フィルムを得た。

別途、ポリエステル樹脂の水分散液（商品名「T I E 5 1」；竹本油脂製）を固形分で53質量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン（商品名「H Y T E C E - 4 B S」；東邦化学工業製）を固形分で40質量%、スルホン酸ナトリウム水溶液（商品名「エフコール214」；松本油脂製）を固形分で7質量%それぞれ含み、イソプロパノール（I P A）を30質量%含む水分散体を易滑層形成用塗布液とした。

続いて、前記未延伸フィルムに上記塗布液をファウンテンダイ・スミージングパー式で塗布し、フィルム温度が70℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に4.0倍に延伸し、80℃で熱固定した。易滑層の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られた。

（実施例7）

実施例6において、ポリ、エステル樹脂の水分散液の代わりにポリウレタン樹脂の水系分散液（商品名「ハイドランHW345」；大日本インキ工業製）を添加した以外は同様にして、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た

（実施例8）

実施例6において、ポリエチレンワックスの水系エマルジョンの代わりにマイクロクリスタンワックスの水系エマルジョン（商品名「ノブコ1245-M-S N」；サンノブコ製）とした他は同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

（実施例9）

実施例7において、スルホン酸塩水溶液をジフェニルエーテルスホン酸ナトリウム（商品名「T B 7 0 2」；松本油脂製）とした他は同様の方法により熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

（実施例10）

実施例7において、スルホン酸塩水溶液をアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（商品名「I n v a d i i l e B C N」；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）した他は同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

（実施例11～14、比較例6～9）



表 3 に示したように、バインダー樹脂の種類および吊、滑剤成分の種類および皿、ステアリン酸成分の種類および量、易滑層の付着量を変更した以外は、実施例 6 と同様にして熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

フィルムの原料処方および得られたフィルムの物性を表 3 および表 4 に示す。

5

表 3

	樹脂(種類/重量%)		ワックス(種類/重量%)		AS剤(種類/重量%)		厚み(g/m <sup>2</sup> )	コート方式
実施例 6	TIE51	53	E-4BS	40	TB214	7	0.05	インライン
実施例 7	HW345	53	E-4BS	40	TB214	7	0.05	インライン
実施例 8	TIE51	53	サンプロコ	40	TB214	7	0.05	インライン
実施例 9	HW345	53	E-4BS	40	TB702	7	0.05	インライン
実施例 10	HW345	53	E-4BS	40	ABS	7	0.05	インライン
実施例 11	HW345	45	E-4BS	50	TB214	5	0.05	インライン
実施例 12	TIE51	53	サンプロコ	40	TB214	7	0.02	インライン
実施例 13	TIE51	59.5	サンプロコ	40	TB214	0.5	0.05	インライン
比較例 6	TIE51	20	サンプロコ	35	TB214	45	0.05	インライン
比較例 7	HW345	85	E-4BS	8	TB214	7	0.05	インライン
実施例 14	HW345	23	E-4BS	70	TB214	7	0.05	インライン
比較例 8	HW345	53	E-4BS	40	TB214	7	0.6	インライン
比較例 9	HW345	53	E-4BS	40	TB214	7	0.001	インライン

表 4

	摩擦		帯電防止性	耐摩耗性	透明性	溶剤接着性	収縮率
	動摩擦係数	範囲	表面固有抵抗	摩耗量	ヘーズ		%
	$\mu d$	R	log $\Omega$	g/m <sup>2</sup>			
実施例 6	0.17	0.01	10.2	0.18	○	○	60
実施例 7	0.20	0.01	10.6	0.17	○	○	62
実施例 8	0.22	0.02	11.0	0.17	○	○	61
実施例 9	0.18	0.01	11.8	0.18	○	○	62
実施例 10	0.21	0.02	11.2	0.18	○	○	61
実施例 11	0.17	0.00	10.9	0.16	○	○	60
実施例 12	0.17	0.02	11.8	0.11	○	○	60
実施例 13	0.20	0.03	14.3	0.14	○	○	60
比較例 6	0.33	0.14	9.0	0.36	×	○	61
比較例 7	0.32	0.04	11.8	0.42	○	○	61
実施例 14	0.19	0.01	11.0	0.16	×	×	61
比較例 8	0.18	0.00	10.1	0.47	×	×	61
比較例 9	0.41	0.10	14.4	0.12	○	○	60

# 10 (実施例 15、比較例 10～11)

実施例 15、比較例 10～11 に用いたポリエステルは以下の通りである。

ポリエステル A : ポリエチレンテレフタレート (IV 0.75)

ポリエステル B : テレフタル酸 100 モル% とエチレングリコール 70 モル%、

ネオペンチルグリコール 30 モル%とからなるポリエステル (IV 0.72)  
ポリエステル C : ポリブチレンテレフタレート 70 重量%と  $\epsilon$ -カプロラクトン  
30 重量%とからなるポリエステルエラストマー (還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) 1.  
30)

5 (実施例 15)

A 層の原料として、ポリエステル A を 30 重量%、ポリエステル B を 65 重量%  
、ポリエステル C を 5 重量%混合したポリエステル組成物を、B 層の原料として、  
ポリエステル A を 10 重量%、ポリエステル B を 65 重量%、ポリエステル C を  
5 重量%と結晶性ポリスチレン樹脂 (G797N 日本ポリスチレン (株) 製)  
10 重量%及び二酸化チタン (TA-300 富士チタン製) 10 重量%をそれぞれ  
10 別々の押出機に投入、混合、熔融したものをフィードブロックで接合して、2  
80℃で Tダイから延伸後の A/B/A の厚み比率が 12.5  $\mu\text{m}$  / 25  $\mu\text{m}$  /  
12.5  $\mu\text{m}$  となるように積層しながら熔融押し出しし、チルロールで急冷して  
未延伸フィルムを得た。

15 該未延伸フィルムに下記の調合した塗布液をファウンテンダイ・スミージングバ  
ー方式で塗布し、フィルム温度が 70℃になるまで加熱した後、テンターで横方  
向に 4.0 倍延伸後、コート量、0.05  $\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み 50  $\mu\text{m}$  の熱収縮性ポ  
リエステル系フィルムを得た。

塗布液の調合：ポリエステル樹脂の水分散液 (TIE51 竹本油脂製) を固  
20 形分で 53 重量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン (HYTEC E  
-4BS 東邦化学工業製) を固形分で 40 重量%、スルホン酸ナトリウム水溶  
液 (エフコール 214 松本油脂製) を固形分で 7 重量%含む、IPA 30%水  
溶液を塗布液とした。

(比較例 10)

25 コートをなしとした以外は、実施例 15 と同様にして厚み 50  $\mu\text{m}$  の熱収縮性  
ポリエステル系フィルムを得た。

(比較例 11)

コート処方を変更したこと以外は、実施例 15 と同様にして厚み 50  $\mu\text{m}$  の熱  
収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

塗布液の調合：スルホン酸ナトリウム水溶液（エフコール 214 松本油脂製）を固形分で 7 重量%含む、IPA 30%水溶液を塗布液とした。

（参考例 1～2）

透明フィルムに通常通り印刷を施したラベルの挿入抵抗を示す。

- 5 実施例 15 及び比較例 10～11 で得られたフィルムの評価結果を表 5 に合わせて示す。

表 5

	ラベル挿入抵抗値		動摩擦 係数	表面 固有抵抗	全光線 透過率	温湯収縮率 98℃・10秒		溶剤接着性
	水なし	水あり				タテ	ヨコ	
	N	N	$\mu d$	$\log \Omega$	%			
実施例 15	0.05	0.57	0.17	10.2	27	1.0	73.0	○
比較例 10	0.28	1.58	0.60	10.6	27	1.0	73.0	○
比較例 11	0.19	1.09	0.28	9.8	27	1.0	73.0	○
参考例 1	0.20	0.56	0.16	—	—	—	—	—
参考例 2	0.50	1.31	0.22	—	—	—	—	—

- 10 表 5 から明らかなように、実施例 15 で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ペットボトルのフルラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、かつ、白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有するものであり、第 2 の発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、高品質で実用性が高く、特に劣化しやすい内容物の包装収縮ラベル用として好適である。
- 15 一方、比較例 10～11 で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、光線カット性を有するもののラベル挿入抵抗が大きく、さらに加工を施して滑り性を付与する必要がある。このように比較例の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、品質が劣り、実用性の低いものであった。

## 20 図面の簡単な説明

図 1 は 2 リットル「爽健美茶」に使用しているペットボトル（C C J C 製：高さ 307 mm）を高さ 245 mm 部分から上部を切り取りとることの説明図である。

図 2 は東洋精機社製ストログラフ（型式：V10-C）の圧縮モード（クロス

ヘッドスピード：200mm/min)で上部からラベルを押し込むことの説明図である。

#### 発明の効果

- 5 本願の第1の発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、滑り性に優れ、飲料用ラベルに使用した際、自動販売機での詰り防止効果があり、かつ、耐磨耗性に優れたフィルムである。

- 本願の第2の発明によれば、印刷や加工を施さなくとも光線カット性を有し、さらに白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有する熱収縮性
- 10 ポリエステル系フィルムが得られる。従って、ラベル用、特に商品価値の高いラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムとして極めて有用である。

15

20

25

## 特許請求の範囲

1.

少なくとも一方の面同士の動摩擦係数 $\mu d \leq 0.27$ 、範囲 $R \leq 0.05$ であり、かつ、染色物摩擦堅牢度試験機において、ガーゼ2枚と粒子径#1000の  
5 サンドペーパーをサンドペーパーが表面となる様に順に取り付けた摩擦子（表面半径45mm、弧50mm、幅25mm）を使用し、試験片台（表面半径200mm）にフィルム同士の摩擦係数の小さい方の面が表面となる様にセットしたフィルムサンプルを、荷重400g、往復距離100mm、30往復/分の条件で処理したとき、10往復処理前後での処理部単位面積当たりの重量減少が0.2  
10  $4 \text{ g/m}^2$ 未満であることを特徴とする、95℃の温湯に10秒間浸漬したときの主収縮方向の収縮率が50%以上である熱収縮性ポリエステル系フィルム。

2.

請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、少なくとも一方  
15 の面同士の動摩擦係数 $\mu d \leq 0.25$ 、範囲 $R \leq 0.03$ であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

3.

請求項1または2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、かつ、  
20 該面を摩擦子に粒子径#1000サンドペーパーを取り付けた摩擦堅牢度試験機による荷重400g、10往復の処理前後で、重量減少が $0.20 \text{ g/m}^2$ 未満であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

4.

25 請求項1、2または3に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、少なくとも一方の面の表面固有抵抗値 $10 \text{ g}\Omega < 14.0$ であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

5.

請求項 1、2 または 3 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、少なくとも一方の面の表面固有抵抗値  $10\text{ g}\Omega < 12.0$  であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

5 6.

請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、一方の面と他方の面が有機溶剤で接着可能であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

10 7.

請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、前記易滑面にバインダーとして、ポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂が含まれている易滑層を設けたことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

15 8.

請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、前記易滑面に層 100 重量%中、滑剤成分が 10～60 重量%含まれている易滑層を設けたことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

20 9.

請求項 7 あるいは 8 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、前記易滑層の付着量が、 $0.002 \sim 0.2\text{ g/m}^2$  であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

25 10.

請求項 7 あるいは 8 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、前記易滑層 100 重量%中、スルホン酸系成分が 1～40 重量%含まれていることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## 1 1.

請求項 7 あるいは 8 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造する方法であって、溶融押し出しされた未延伸ポリエステル系フィルムまたは一軸延伸ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に、滑剤成分とスルホン酸系成分を含有する易滑層用塗布液を塗布した後、この塗布フィルムを 1 軸延伸または一軸延伸することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

## 1 2.

主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、該フィルムをチューブ状に接合加工したもの（以下ラベルと称する）のペットボトルに対する挿入抵抗値が 0.8 N 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

挿入抵抗値とは以下の測定による値を意味する。

易滑面を内側とした高さ 120 mm、折径 17.5 mm のラベルを作製する。2 リットル「爽健美茶」に使用しているペットボトル（C C J C 製：高さ 307 mm）を高さ 245 mm 部分から上部を切り取り、ラベルを被せる。東洋精機社製ストログラフ（型式：V10-C）の圧縮モード（クロスヘッドスピード：200 mm/min）で上部からラベルを押し込んだ時の最大抵抗値をラベル挿入抵抗値とした（測定数＝20）。また、ペットボトルに霧吹きで水をふきつけた状態で同様に最大抵抗値を測定した（測定数＝20）。

20

## 1 3.

請求項 1 2 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、フィルムの全光線透過率が 40 % 以下であり、かつ温湯収縮率が、主収縮方向において処理温度 98℃・処理時間 10 秒で 40 % 以上であり、主収縮方向と直交する方向において 10 % 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

25

## 1 4.

請求項 1 2 あるいは 1 3 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、溶剤接着性に優れることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム

ム。

15.

請求項12、13あるいは14のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムフィルムであって、微粒子及び非相溶樹脂を添加している層が少なくとも1つあることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

10

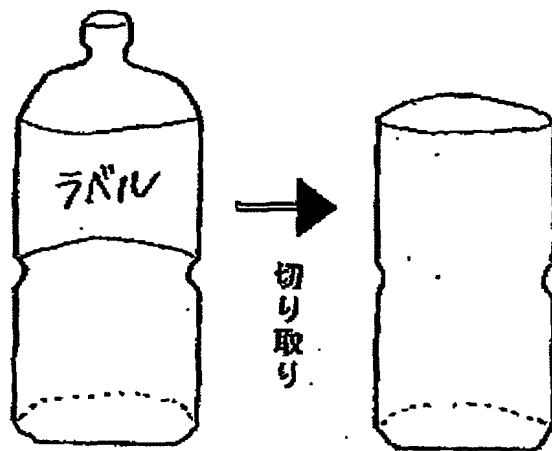
15

20

25

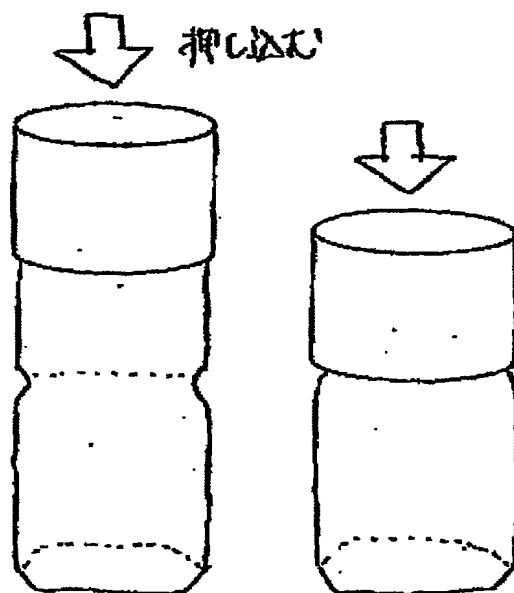


図 1



5

図 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/16650

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J7/04, B29C61/06, B32B27/36, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29C61/06-61/10, B32B1/00-35/00, C08J5/18, C08J7/04-7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-153735 A (Diafoil Co., Ltd.), 15 June, 1989 (15.06.89), Page 1, lower left column, lines 5 to 16; page 6, lower left column, line 6 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-11
A	JP 2001-205703 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Column 1, lines 2 to 15; column 10, lines 43 to 47 (Family: none)	12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 February, 2004 (06.02.04)

Date of mailing of the international search report  
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 7/04、B29C 61/06、B32B 27/36、C08J 5/18

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B29C 61/06- 61/10、B32B 1/00- 35/00、  
C08J 5/18、C08J 7/04- 7/06

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 1-153735 A (ダイアホイル株式会社) 1989.06.15、第1頁左下欄第5-16行、第6頁左下欄 第6行-第6頁右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-205703 A (東洋紡績株式会社) 2001.07.31、第1欄第2-15行、第10欄第43-4 7行 (ファミリーなし)	12-15

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.02.2004

国際調査報告の発送日

24.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456